



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 41 05 834 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁵:
C 12 G 3/08
B 01 D 61/00
B 01 D 71/02

⑳ Aktenzeichen: P 41 05 834.8
㉑ Anmeldetag: 25. 2. 91
㉒ Offenlegungstag: 27. 8. 92

DE 41 05 834 A 1

㉗ Anmelder:
Seitz, Martin, 7141 Oberstenfeld, DE

㉘ Vertreter:
Schuster, G., Dipl.-Ing.; Thul, L., Dipl.-Phys.,
Pat.-Anwälte, 7000 Stuttgart

㉙ Erfinder:
gleich Anmelder

㉚ Verfahren und Vorrichtung zur Abtrennung von Alkohol aus Flüssigkeiten, insbesondere aus Getränken

㉛ Eine einfach und billig herzustellende Membran zur schonenden Abtrennung von Alkohol als Permeat, vorzugsweise aus Getränken, erhält man, wenn man poröse Keramik mit einer unterhalb ihrer Dichtbrenntemperatur gesinterten keramischen Engobe versieht und die Flüssigkeit mit Druckimpulsen beaufschlägt. Besonders vorteilhaft sind dabei Engoben, die nicht separierte Alkalizeolithe enthalten oder aus sehr fein gemahlenden Bestandteilen des Keramikkörpers, wie Aluminiumoxid, Cordierit oder Spinell hergestellt sind.

DE 41 05 834 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Abtrennung von Alkohol aus Flüssigkeiten, insbesondere Getränken, durch ein Membranverfahren.

Es sind heutzutage Filtermembranen herstellbar, die den weiten Bereich der Umkehrosmose, Ultrafiltration und Mikrofiltration überdecken, um Moleküle unterschiedlicher Größe in Fluiden oder Feststoffteilchen von Fluiden abzutrennen (Chem. Techn. 41 (1989) 12, S. 506 ... 510). Dabei ist zu beachten, daß entgegen einer rein mechanistischen Vorstellung vom Sieb nicht nur die Porengröße ("Maschenweite"), sondern auch die mittlere freie Weglänge in größeren Poren eines Membran-Trägerkörpers als Verfahrensparameter zu beachten sind (Chem. Techn. 41 (1989) 9, S. 369 ... 379; insbesondere S. 370). Bei Beachtung aller dieser Einflußgrößen bleibt die Trennung der Hauptbestandteile alkoholischer Getränke, nämlich Alkohol und Wasser, wenig wirksam, weil sich die Molekülgröße der beiden Stoffe nur wenig unterscheidet. Für einen wirtschaftlichen Einsatz sollen sich die Molmassen etwa um den Faktor 10 unterscheiden (Chem.-Ing.-Tech. 59 (1987) 11, S. 844 - 850, insbesondere S. 845).

Praktisch durchgesetzt haben sich zur Alkoholabtrennung die Dialyse (Diafiltration) und die Pervaporation (Chem. Techn. 41 (1989) 9, S. 369 ... 379; insbesondere S. 373). Nachteilig ist beim erstgenannten Verfahren, daß große Mengen "Spülwasser" erforderlich sind. Auch lassen sich die Dialyseröhrchen aus speziellen Polymeren kaum sterilisieren. Beim zweitgenannten sind Qualitätsbeeinträchtigungen der Getränke durch Vakuum- und/oder Temperatureinwirkungen zu erwarten.

Es ist schließlich bekannt, keramische Engoben als Membranen für die Umkehrosmose, Ultrafiltration und Mikrofiltration einzusetzen und die Porendurchmesser durch vergleichsweise niedrige Einbrenntemperaturen von 560°C an aufwärts zu steuern (EP 01 36 937). Eine Anwendung zur Alkoholabtrennung ist dort weder erwähnt noch nahegelegt. Auch erfordert das dort offenbarte Herstellungsverfahren den Einsatz hochspezieseller und teurer Chemikalien.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Alkohol aus Flüssigkeiten, insbesondere aus Getränken unter Schonung der Inhaltsstoffe derselben mit einer einfachen und billig herzustellenden Vorrichtung zu entfernen.

Diese Aufgabe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren nach Anspruch 1 und die erfindungsgemäße Vorrichtung nach Anspruch 2 gelöst. Damit ist ein wirksames Verfahren unter Anwendung einer einfach und preiswert herzustellenden Vorrichtung geschaffen. Durch das Prinzip der Querströmung wird der allen Membranen für Umkehrosmose, Ultrafiltration usw. zwangsläufig anhaftende Nachteil eines hohen Strömungswiderstandes durch einen großen Strömungsquerschnitt auf engem Raum kompensiert, insbesondere wenn man einen nicht extrem dicht gebrannten Wabenkörper mit abwechselnd an beiden Enden verschlossenen Kanälen als längs durchbohrten Keramikkörper im Sinne der Erfindung benutzt. Auch kann man einen solchen Keramikkörper sehr leicht nach Art eines Rohrbündelwärmetauschers durch Garnieren herstellen. Das hitzebeständige Keramikmaterial läßt sich sehr leicht durch Heißdampf sterilisieren, was bei jeglichen Ausrüstungen, die mit Lebensmitteln in Berührung kommen, unabdingbar ist.

Die Engoben aus Porzellan glasur, Majolikaglasur

oder aus sehr feingemahlten Stoffen des Keramikkörpers selbst nach den Ansprüchen 3, 4 und 10 bis 13 haben sich als besonders preiswert; diejenigen mit Zeolithen nach den Ansprüchen 5 bis 7 als besonders gut steuerbar in ihrer Selektivität auch für eventuelle weitere unerwünschte Stoffe im Getränk und diejenigen mit Zirkonkeramik-Engoben nach Anspruch 8 und 9 als besonders günstig hinsichtlich Strömungswiderstand bzw. Permeatzahl erwiesen.

Die Erfindung wird nachstehend an zwei Ausführungsbeispielen näher beschrieben, wobei das erste eine besonders einfache und das zweite eine bezogen auf das Gesamtvolumen besonders wirksame Ausführungsform darstellen:

Ein prismatischer Tonkörper von 30 mm Durchmesser und 200 mm Länge ist von neun gleichmäßig angeordneten Längsbohrungen von jeweils 4 mm Durchmesser durchzogen, die mit einer bei nur 800°C eingebrannten Majolikaglasur bedeckt sind. Durch diese Bohrungen fließt das Retentat, außen fließt das stark alkoholhaltige Permeat ab. Die Porosität des Tonkörpers beträgt 70%, die Dicke der Majolikaglasur 0,04 mm.

Beim zweiten Beispiel handelt es sich um einen Wabenkörper aus Cordierit mit einem Wabendurchmesser von 1,6 mm und Wandstärken von 0,3 mm, die eine Porosität von 80% aufweisen. Durch Tauchen wurden die Volumenflächen der Waben mit feinstgemahlten Zirkonoxid- und anschließend Zirkonsilikatschlioker überzogen und diese Schicht bei 900°C gesintert. Anschließend wurden die Wabenöffnungen abwechselnd an einem und anderem Ende verschlossen, wobei man sich photolithographischer Methoden aus der Mikroelektronik bedienen kann. Die resultierende Dicke der Engobe beträgt 0,03 mm.

Maximal werden die anwendbaren Engoben erfindungsgemäß bei 1050°C gesintert.

Das Verfahren funktioniert in der beschriebenen Art, wenn die zu behandelnde Flüssigkeit mit Druckimpulsen von 200 kPa, einer Impulsfrequenz von 0,5 Hz und einem Tastverhältnis von 0,25 beaufschlagt wird. Man muß mit bekannten technischen Maßnahmen für einen dichten Abschluß sämtlicher Armaturen und im Falle des ersten Beispiels eines Auffangmantels nach Art eines Mantelkühlers sorgen. Die erfindungswesentlichen Druckimpulse realisiert man am vorteilhaftesten durch eine elektrisch betriebene Membranpumpe in Verbindung mit einem Überdruckventil am Retentatauslaß.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung von Alkohol aus Flüssigkeiten, insbesondere aus Getränken, durch ein Membranverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit pulsierend quer durch die Wandungen längs durchbohrter Keramikkörper von oder zu den Bohrungen gedrückt wird, wobei der Alkohol als Retentat und Wasser mit der Mehrzahl der anderen Inhaltsstoffe als Permeat anfallen.
2. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Keramikkörper mit mehr als 70% Porosität auf der Retentatseite mit einer unterhalb der Dichtbrenntemperatur gesinterten keramischen Engobe als Membran bedeckt ist.
3. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Engobe eine Porzellan glasur ist.
4. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,

zeichnet, daß Engobe eine Majolikaglasur ist.

5. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Engobe Zeolith enthält.

6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Engobe einen nicht separierten Na-Zeolith enthält. 5

7. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Engobe einen nicht separierten Ca-Zeolith enthält.

8. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Engobe Zirkoniumverbindungen enthält. 10

9. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Engobe aus einer Zirkonsilikatschicht auf einer Zirkonoxidschicht besteht. 15

10. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Engobe aus einer wesentlich feineren Aufmahlung des Keramikwerkstoffs hergestellt ist.

11. Vorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Keramikkörperwerkstoff Aluminiumoxid ist. 20

12. Vorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Keramikkörperwerkstoff Cordierit ist. 25

13. Vorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Keramikkörperwerkstoff Spinell ist.

30

35

40

45

50

55

60

65

— Leerseite —